

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-25538

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成5年(1993)4月13日

B 01 J 19/24
C 01 B 3/38Z 6345-4G
9041-4G

発明の数 2 (全13頁)

⑮発明の名称 気相下の被酸化性原料の酸化方法とこの方法を実施する反応器

⑯特 願 昭61-308989

⑰公 開 昭63-240941

⑱出 願 昭61(1986)12月26日

⑲昭63(1988)10月6日

優先権主張 ⑳1985年12月30日㉑フランス(FR)㉒85/19431

㉓発 明 者 ジャック アレジイ フランス国 69260 シヤルボニエール レ バイン シ
エミ ベカンスタン 24㉔発 明 者 クリスタイン ブソン フランス国 69570 ダルディ シエマン ド コニユ
(番地の表示なし)㉕出 願 人 アンステイティ フラ フランス国 リイル マルメゾン 92502 アブニユー
ンセーズ ド ペトロ ド ボア プレオ 4番
ール㉖代 理 人 弁理士 関根 秀太
審 査 官 松 田 悠 子

1

2

⑳特許請求の範囲

1 以下の各順次操作段を包含し、少なくとも一つの酸化性ガスを含むガス混合物を作ることにより気相下において被酸化性原料を酸化する方法:

(a) 前記被酸化性原料および少なくとも一つの酸化性ガスを縦長な反応器の一端に位置する分配帯域に同時に流入させること。その分配帯域はセラミック材料から製せられ、少なくとも一列の第一群の流路により画成される第一の通路(複数)と少なくとも一列の第二群の流路により画成される第二の通路(複数)とを有して、前記被酸化性原料および少なくとも一つの酸化性ガスのうちの一方が少なくとも一列の第一群の流路により画成された前記第一の通路に、また前記被酸化性原料および少なくとも一つの酸化性ガスのうちの他方が少なくとも一列の第二群の流路により画成された前記第二の通路に、それぞれ別々に流入し、前記被酸化性原料および少なくとも一つの酸化性ガスが複数の前記通路を通して前記分配帯域内を流れ、各前記通路が前記被酸化性原料の前記少なくとも一つの酸化性ガスとの反応による酸化から生じ得る火炎の消炎距離に対応し

て最大でも10mmの寸法により少なくとも一方向に規定される断面を有すること。

(b) 次に、前記分配帯域内に並列状態に分配された前記被酸化性原料および前記少なくとも一つの酸化性ガスを、多数の通路を画成するセラミック材料から製せられた混合帯域において混合すること。前記多数の通路の各々は前記分配帯域内の前記通路の寸法に匹敵する寸法により少なくとも一方向に規定される断面を有し、前記多数の通路が千鳥形配列を成して相互に連通してガスの混合を保証すること。

(c) 前記ガス(複数)の前記混合帯域通過から生じる混合生成物を、セラミック材料から製せられて別の多数の通路を含む反応帯域に流入させて反応させること。その前記別の多数の通路の各々は前記分配帯域および前記混合帯域における前記通路の寸法に匹敵する寸法により少なくとも一方向に規定される横断面を有し、前記分配および混合両帯域間の距離ならびに前記混合および反応両帯域間の距離が最大でも火炎の最大10mmの消炎距離に等しいこと。そして

(d) 前記縦長反応器の他端において前記反応帯域

から反応生成物を排出すること。

2 前記ガスのうちの前記他方のガスを、粒状エレメントから成る充填材料を含有する一列の前記第二群の流路に流入させる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 前記粒状エレメントがセラミック材料の球体および桿体を含む、特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 前記少なくとも一列の第一群の流路が反応器の縦長軸線に沿って延びるように配置され、前記被酸化性原料は前記少なくとも一列の第一群の流路に導入されて該被酸化性原料が前記分配帯域内において前記混合帯域から前記分配帯域の全長の40%ないし95%の距離にある中間位置で第一群の各流路の軸線に実質的に垂直な方向に分配され、前記少なくとも一つの酸化性ガスが前記少なくとも一列の第二群の流路に導入されて前記少なくとも一つの酸化性ガスが前記少なくとも一列の第一群の流路の軸線に沿って分配される、特許請求の範囲第2項記載の方法。

5 前記少なくとも一列の第一群の流路が反応器の縦長軸線に平行な軸線に沿って延びるように配置され、前記被酸化性原料は前記少なくとも一列の第一群の流路に導入されて該被酸化性原料が前記分配帯域内において前記少なくとも一列の第一群の流路の軸線に沿って分配され、前記少なくとも一つの酸化性ガスは前記分配帯域に導入され前記混合帯域から前記分配帯域の全長の40%ないし95%の距離にある中間位置において第一群の流路の軸線に実質的に垂直な方向に前記少なくとも一列の第二群の流路に導入される、特許請求の範囲第2項記載の方法。

6 前記酸化性ガスが酸素である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

7 被酸化性原料ガス酸化用の酸化反応器にして、該反応器が酸化性ガス供給手段と、被酸化性原料ガス供給手段と、前記酸化性ガスおよび前記被酸化性原料ガスの反応から生じる反応生成物を前記反応器から排出するための排出手段とを包含し、さらに前記反応器が縦長のハウジングと該ハウジングの一端におけるガス分配手段とを含み、該ガス分配手段が、前記ガス供給手段の一つに接続されて内側を一ガスが流れる少なくとも一列の第一群の流路を有する、セラミック材料から成る

モノリシツク構造を包含し、前記分配手段または他方の前記ガス供給手段に接続された第二群の複数の流路を前記第一群の流路の外側に有し、前記第一群の流路の内側にはまた充填材料が詰められて最大でも10mmの寸法により少なくとも一方向に規定される横断面をもつ複数の空所を画成し、前記少なくとも一列の第一群の流路および前記第二群の複数の流路は、セラミック材料から成るとともに前記反応器内の前記分配手段に隣接しかつ該分配手段と流体連通するように位置するガス混合手段内に前記被酸化性原料ガスと前記酸化性ガスの別々の流れを分配するように配置され、前記混合手段は、該混合手段の或る長さを被酸化性原料ガスと酸化性ガスが流れるに伴い被酸化性原料ガスと酸化性ガスの前記流れを混合させるとともに、最大でも10mmの寸法により少なくとも一方向に規定される横断面の多数の空所を前記混合帯域の長さに沿って画成し、前記混合手段は前記分配手段における前記流路の端から並びに前記混合手段に隣接して位置し該混合手段と流体連通するガス反応手段から最大でも10mmの距離に位置し、前記反応手段はセラミック材料から成り別の多数の空所を画成する別のモノリシツク構造を包含し、前記別の多数の空所は各々が最大でも10mmの寸法により少なくとも一方向に規定される横断面を有して該空所を通して前記被酸化性原料ガスおよび前記酸化性ガスの反応から得られる反応生成物が前記反応器の他端部に設置された前記排出手段に流される、被酸化性原料ガス酸化用の酸化反応器。

8 前記混合手段が複数の個別エレメントを含み、各エレメントには、相互に実質的に偏位して被酸化性原料ガスおよび酸化性ガスの通る前記多数の空所を画成する、メツシュ様開口が設けられる、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

9 前記混合手段が複数の隆起および溝を各側面に有する実質的に鉛直な複数のプレートを含み、前記複数の隆起および溝が各前記プレートの両側面で互いに反対の方向に傾斜し、前記複数のプレートは前記隆起および溝を通るガスが前記隆起および溝を横切るように設置される、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

10 前記混合手段が、一平面に沿って前記流路内のガスの流れ方向に垂直に置かれた横断面において、少なくとも前記分配手段の面積に等しく最大

でも前記反応手段の面積に等しい面積を有する、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

11 前記混合手段が、前記流路内のガスの流れ方向に垂直に置かれた平面による横断面において、前記分配手段の面積に対し且つ前記反応手段の面積に対して実質的に等しい面積を有する、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

12 前記被酸化性原料ガス供給手段が、前記反応器の少なくとも一側面において前記混合手段から前記分配手段の全長の40%ないし95%の距離にある中間位置で第一群の流路に排出するように接続され、前記酸化性ガス供給手段が、前記反応器の一端部に接続される、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

13 前記被酸化性原料ガス供給手段が、反応器の一端部において第一群の流路に接続され、前記酸化性ガス供給手段が、前記反応器の少なくとも一側面において前記混合手段から前記分配手段の全長の40%ないし95%の距離にある中間位置で第二群の流路に接続される、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

14 第一群の流路および第二群の流路が、複数の相隣る流路を具えた少なくとも一つのモノリスを包含する、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

15 前記第一群の流路および第二群の流路が、セラミックの球体および桿体を含む粒状エレメントを含有する、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

16 前記流路が触媒材料を含む、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

17 第一群の流路の一部および第二群の一部が流路の端において閉塞されて第一群の流路および第二群の流路が単一のモノリス構造内に交互並列状態に配置される、特許請求の範囲第7項記載の反応器。

発明の詳細な説明

(発明の背景)

(1) 発明の分野

本発明は少なくとも一つの酸化性ガスを含有するガス混合物により気相において被酸化性原料の酸化を行う新しい方法並びにこの方法を実施するための反応器に関する。

これはまた特に、例えばメタノールおよび高級同族アルコール合成用の本質的に一酸化炭素およ

び水素を包含する、合成ガスの調整を目的とする、例えば炭化水素などの被酸化性原料の緩徐且つ部分的な酸化に適用される。これはまた例えば、ベンゼンの蒸気改質流出物の酸化またはアンモノ酸化反応にも適用できる。

酸化性ガスには酸素、オゾン、ハロゲン類その他を含め得るが、ここでは一例として、酸素との反応を考えることにする。

(2) 先行技術の説明

10 メタンを部分酸化することは、例えば米国特許第2621117号に示されるように、知られている。

その反応は、ガスの混合が決して完全でない火炎内に起こる。こういう条件の下では、高温度が酸素豊富な領域において急速に達成される。

15 高温度で生成されるガスは次いで、酸化さるべき原料の豊富な領域で混合され、分子のクラッキングを起こしてカーボンを生じるが、このカーボンは例えば、プロセスお残余部分において触媒を汚損し反応の効率を低下させやすい。

20 メタンの場合には、カーボンの産生が見られ、その合成ガスを例えば酸化炭素と水素からのメタノール合成に使用するにはその前に除塵しておかなければならない。

カーボンブラックの形成の外に、反応ガスの接触が起こる帯域には過度の加熱が起こり得るが、多くの場合これらの好ましくない効果はその原因が主として、反応器の入口で反応ガスを混合する装置にあり、そのガス混合速度が気相反応速度に対して低すぎるためといえる。

30 これは酸素が単一の流路を通して注入される場合であり、しかもその流路は流量の全体を流入させるに十分な断面を持たねばならず、またガスがこの断面を通して高速度で注入されても、酸素分子の分散速度は反応の速度に比して低速である。

35 その上に、酸素ジェットは、オリフィスを出た位置では、反応器内を低速度で流れる酸化さるべきガスに取り囲まれている。このことは酸素分子の急速分散に好ましくない。

欧州特許EP001946号の記載する反応器においては、酸素はその高流量の故に多数の平行な流路を通してプロセスガス中に注入され、これら各流路の終わる出口オリフィスはその少なくとも一寸法が大いに縮小され、幅がなるべく8mm以下のスリットなどになる。

その上に、酸素のプロセスガス内の分散速度を高めるために、後者すなわちプロセスガスは、装置の内壁に対し接線方向に注入されて前記流路周りに激しい螺旋運動をしながら駆送される。

加えるに、米国特許第4381187号および第3741533号は発明の技術的背景を記載している。

さらに、反応速度の減少および火炎の伝播防止に壁効果を用いることは、特にG.de Soete、A. Feugier 両氏の「Aspects physiques et chimiques de la combustion」(燃焼の物理的および化学的諸相) Editions Technip刊行本、ページ67~93、により周知である。

本発明の場合、純酸素の存在と高い熱流量を意味する高温は、爆発の限界内にありながら爆発せずに反応を断続させる火炎抑止装置を必要とする(特にメタンの部分酸化の場合に)。

ここで達成しようとしている諸目的は、先行技術で生じた問題点に対応するが、主として次に挙げるものである。

酸素と酸化さるべき原料との実質的に均質で完全に制御された混合物に適合する、反応器の酸素および原料分配帯域。この分配帯域は特に酸素分子の急速な分散に適合しなければならない。

反応器および混合装置を部分酸化中に積放される過大な熱から保護する目的をもって、爆発を防止し然かも1000°C以上にも達しかねない温度での作業を実施可能にする「火炎抑止もしくはクエンチングすなわち消炎」

(発明の要約)

本発明は先行技術の欠点に打ち勝ち新しい方法を供すものであり、もつと正確に言えば、少なくとも一つの酸化性ガスを含有するガス混合物により気相において被酸化性原料を酸化する方法に関するものであつて、この方法では次の順次の操作段が行われる。

(a) 被酸化性原料および酸化性ガスは、セラミック材料から成り少なくとも一列の第一型または第一群の流路を包含する分配帯域に、同時に流入させられて、それぞれ被酸化性原料および酸化性ガスより成る二つのガスのうちのひとつと他方が別々に、それぞれ前記列の流路の内側と外側とを流れ、被酸化性原料および酸化性ガスは前記帯域の少なくとも一部を通して、またなるべく出口の付近において多数の通路付きの空所を

通して流れ、その通路は少なくとも一方向の寸法が、前記酸化性ガスによる前記原料の酸化から生じ得る火炎の、消炎距離に対応して最大でも10mmに等しい。

(b) 次いで前記被酸化性原料および前記酸化性ガスが混合されて混合帯域内に分配され、該帯域は通路付きの多数の空所を画成するセラミック材料から成り、その通路は操作段(a)の通路寸法に匹敵する寸法を少なくとも一方向に有する。また

(c) 操作段(b)からの生成混合物はセラミック材料の反応帯域において反応させられ、この帯域は少なくとも一方向の寸法が操作段階(a)および(b)に規定された通路寸法に匹敵する通路をもつ多数の空所を有し、前記分配帯域と混合帯域の間および混合帯域と反応帯域の間の距離は最大でも火炎の前記消炎距離に等しい。

前記列の流路は並接させることができる。各流路列の外側は、第一実施例では、少なくとも一列の第二型流路もしくは粒状エレメントを包含し得る、第一のセラミック充填物を包含することができる。

これら二つの実施型において、二つのガスのうちのひとつ(例えば被酸化性原料)は第一型または群の流路を通して流れ、他方のガス(例えば酸化性ガス)は充填物を通して流れる。一方において混合帯域と分配帯域の対向面および他方において混合帯域と反応帯域との対向面には、混合帯域の面が少なくとも分配帯域の面に等しく最大でも反応帯域の面に等しくなるような寸法を与えるのが得策である。

また前記通路の、消炎距離に対応する寸法は、最大でも5mm、なるべくは約0.1mmないし2mmとするのが得策である。

分配帯域、混合帯域および反応帯域は耐火性セラミック材料から成るのが得策であり、この材料はムライト、コルデイエライト、 Si_3N_4 などのシリコン窒化物、アルカリ土類酸化物、遷移金属酸化物およびシリコンカーバイドを含む群から選ぶことができる。

本発明の方法は現存の方法に比して例えば合成ガスの収量の改善をもたらす。

本発明はまた、少なくとも一つの酸化性ガスを含むガス混合物によつて気相において被酸化性原料

を酸化する反応器に関する。この反応器は被酸化性原料および酸化性ガスの供給手段と反応生成物の排出手段とを含む。

この反応器はさらに、その断面の少なくとも一部に亘って、両ガスの一つ（被酸化性原料または酸化性ガス）の供給手段に接続され内側をこのガスが流れる少なくとも一例の第一型または群の流路を有する、セラミック材料の分配手段を組合せて包含し、この分配手段は他方のガスの供給手段に接続された第一の充填物を前記流路の外側に有し、前記流路の内側にはまた第二の充填物が詰められ、両前記充填物は、分配手段の少なくとも一部において、少なくとも一方向の寸法が最大でも10mmの通路をもつ多数の空所を画成するように適合される。前記列および前記第一の充填物は、その前記混合部材に至近の端を通して被酸化性原料および酸化性ガスの別々の層をセラミック材料から成る混合手段内に分配するように特に適合され、前記混合手段は前記原料および前記酸化性ガスを混合するとともに少なくとも一方向の寸法が最大でも10mmの通路をもつ多数の空所を当該混合手段の全長に亘って画成するように適合される。前記混合手段は、一方において前記流路列および前記第一充填物の端から、また他方においてセラミック材料から成り前記第二のセラミック材料充填物を有する反応手段から、最大でも10mmの距離に位置し、前記第二のセラミック材料充填物は、前記反応手段の少なくとも一部においてまた得策上この手段の全長に亘って、少なくとも一方向の寸法が最大でも10mmの通路をもつ多数の空所を画成するように適合される。反応生成物はこれらの空所を通して排出手段の方に導かれる。

分配もしくは反応手段の「少なくとも一部において」なる表現は、混合手段の混合手段と同じ側および反応手段と同じ側における少なくとも直接の近傍においての意味である。

混合手段はその第一実施例において、相互に実質的に偏位して前記第二のセラミック材料充填物を詰められたメッシュをもつ複数の段階を有する。

第二の実施例の混合手段は、なるべくは実質的に鉛直な複数のプレートを含み、これらのプレートは、各プレートの各側面に複数の隆起および導溝を有してこれらの隆起および導溝がプレート

の両側面で反対に傾斜する。これらのプレートは前記隆起および導溝が交差するように設置される。

ここで理解しやすいように例示して説明する反応器において、その分配手段は、多数の並接する流路を有し第一型または群の少なくとも一流路の少なくとも一列を被酸化性原料供給手段に接続させているモノリス（一体構造体）を包含し、この流路列は酸化性ガス供給手段に接続された第二型の少なくとも一流路の列と交互する。これら各流路には前記多数の空所を画成し得る充填物が詰められる。

なるべく最初の列および最後の列は被酸化性原料用に保留される。

上記の寸法並びに混合手段から分配手段の端すなわち出口までの距離および混合手段から反応手段すなわち反応帯域の入口までの距離は、最大でも5mm、なるべくは0.1mmないし2mmにするのが得策である。

一実施例においては、前記の空所がセラミック充填物によつて画成されるが、このセラミック充填物はなるべく実質的に平行な複数の並接する流路を含む少なくとも一つのモノリスを包含し、各流路が0.0025mmないし100mmの断面をもつ。

分配モノリス関係の流路や反応帯域モノリス関係の流路には0.01mmないし25mmの断面が選好される。この断面は任意の形をとれるが、多角形特に正方形または長方形が好ましい。

混合手段が千鳥形メッシュ付きの複数の段階を含む場合、混合手段のメッシュに配設されるモノリスの流路は断面をなるべく0.01mmないし25mmとする。同様に、混合手段の導溝の断面は、プレートが実質的にガスの流れ方向に設置される場合には、プレートを並接させた状態で測つて、消炎距離に匹敵する0.0025mmないし100mmとし、なるべく0.01mmないし25mmとする。

この導溝断面は任意の形例えば多角形にできるが、正方形または長方形が好ましい。

導溝は一般にいろいろ傾斜させ、その傾斜度は鉛直に対して数度から水平に対して数度まで変えられる。なるべくは30度ないし50度とする。

プレートは一般に混合を改善するために小厚にする。また一般には並接させるが、交差する流路の内側のレベルで消炎距離に匹敵しそのまま変わ

らないような間隔を持たせることも可能である。

空所は、他の実施例としては、例えばセラミツクの球体や桿体などの粒状エレメントを包含する充填物によつても画成することができる。

特に有利な一実施例においては、モノリスを空虚にしないで、少なくともその一つには、サイズが単位流路のサイズよりも実質的に小さい例えばセラミツクの球体および桿体などのエレメントの、少なくとも一つの詰め料を含ませることができる。これらの材料はセラミツク材料のグリッドによつて異なる諸帯域のレベルに保持される。

一般に、原料および酸化性ガスは充填物および／または詰め料を通して混合帯域の方向に流れる。

本発明反応器を構成する三つの帯域、特に少なくとも一つの流路の少なくとも一つの列を有する分配帯域には上述の粒状エレメントを詰めることができる。さらにいえば、所与の帯域の各単位流路のサイズが消失距離に匹敵する限り、三つ帯域のうちの少なくとも一つだけを全体的にもしくは部分的に詰めることができる。

また例えば反応帯域のモノリスのみに、またはこれと分配帯域のモノリスとに、球体を詰めることも可能である。

これらの粒体のサイズは一般に0.01mmないし10mmである。

充填物はまた、もう一つの実施例では、触媒のみとするか、上記詰め料との組合せとすることができる。触媒としては例えばアルミナに沈着させた塩化銅と塩化カリウム、アルミナに沈着させた酸化バナジウムとするか、またはシリカに沈着させた硫酸カリウム、シリカに沈着させたセリウムまたはランタン、シリカに沈着させたフオスфомリブデン酸ビスマスまたはモリブデン酸コバルト、金属（例えばAgおよびCu）の酸化物および銀を被覆した多孔質のシリコンカーバイドを付加した組合せとすることができる。

上記の充填物および詰め料は、現在の技術では欠陥を招く恐れなく達成することが難しい値まで消失寸法を減少して、純酸素の存在において酸化反応を行うことを可能にする。

分配帯域においては、例えば順番 $n-2$ 、 n 、 $n+1$ 、 $n+3$ 、 $n+5$ の第一型路列を通して酸化性ガスが流れる。 n は任意の整数である。

流路列…… $n-2$ 、 $n-1$ 、 $n+2$ 、 $n+3$ 、 $n+6$ 、 $n+7$ ……を原料用に、流路列…… n 、 $n+1$ 、 $n+4$ 、 $n+5$ 、 $n+8$ 、 $n+9$ ……を酸化性ガス用に供することができる。

第一列にどちらかの流体を選ぶかはあまり問題ではなく、一般に交替に関連して得策なのは、例えば分配帯域におけるモノリスの問題の場合、なるべくなら酸化性ガス用に供される流路列を原料用に供される列の間に含めることである。これには酸化性ガスをすべて費消させるという利点がある。

多流路の分配帯域には、被酸化性原料および酸化性ガスを一様な層の形で流れさせるとともにフラッシュバックを防止するという利点がある。これはそれらの流体が高温で反応器に導入されてその混合が始まるや否や酸化反応が開始されるからである。

混合手段はガスの流れに実質的に垂直な平面に設置するのが得策であるが、その向きはいろいろに取ることができる。

偏位或は偏心するメツシュを有し任意の多角形なるべく正方形または長方形の断面をもつ、例えばN枚の小厚ディスクの存在による、大数N個の混合段階は、流れを分割させる。従つて、この混合帯域には、実質的に完全に制御された均質な微細混合が得られて例えば酸素が急速に分散され、また伝播火炎の抑制されて爆発の危険が皆無な酸化反応を可能にする。

最後に、反応帯域は、本来的に言つて、酸化反応を進行させこれを達成熟レベルを考慮に入れながら制御し、また反応生成物の排出を可能にするものである。

流路の小さい断面と、混合手段の異なる段階のメツシュまたは導溝と、また反応器の異なる組合せ手段間に置かれる距離との故に、逆流混合や爆発（またはフラッシュバック）の生じない新しい酸化と方法と反応器が実現される。

耐火性（セラミツク）材料から成り実施しやすい本装置は、その全体が原料、酸化性ガスおよび反応生成物について中性であり、1200℃ないし1500℃に達する壁温度で操作できる。

モノリスの流路は単位横断面が0.0025mm²ないし100mm²であつてなるべく実質的に等しくする。非常に有利なことには、これらのモノリスは反応器

の全面積を占めて、反応器が筒状の場合、例えば円筒の形にすることができる。しかしモノリスに正方形、長方形その他任意の形の断面をもたせることもできよう。

各単位流路の長さは、例えば10mmないし3000mmである。

例えば被酸化性原料および酸化性ガスのガス層を分割するディスクの段階数は6ないし50でよいが、なるべくは20ないし40とする。単位厚さは1mmから10mmまで変えられるが、5mmにするのが好ましい。

混合帯域と分配帯域の対向面並びに混合帯域と反応帯域の対向面が実質的に等しいときは、例えばコークスを沈着させることなく最高の収量をもたらして格別に興味深い成果が得られている。

分配帯域に分配さるべき被酸化性原料の第一型流路列への到着は、混合帯域から分配帯域の全長の40%ないし95%の距離にある中間点において、流路列の軸線に実質的に垂直に行われる。他方、分配帯域に分配さるべき酸化性ガスの第二型流路列（第一充填物）到着はそれらの流路の軸線に沿って行わせることができる。

さらに、この気相流体取込みは逆にすることも可能であり、例えば被酸化性原料を流路の軸線に沿って導入する一方において酸化性ガスを前記のように流路軸線に実質的に垂直に供給することができる。

流路の断面には、次の形のうちの少なくとも一つを選ぶことができる：正方形、長方形、円筒形、楕円形、円形および三角形。

被酸化性原料および酸化性ガスは、混合帯域に向って実質的に同方向に、例えば筒形の堅型反応器の場合、上から下または下から上に向って流される。

本発明に使用できる被酸化性原料には、例えば、メタンなどの飽和脂肪族炭化水素および蒸気改質法の流出物、オルトキシレン、ナフタレン、ベンゼン、メタノール、メタンートルエン混合物およびエチレン-塩化水素酸混合物が含まれる。

（選好実施例の説明）

第1図に示す一実施例において、長形の堅円筒形酸化反応器1は、互いに並びに反応器の軸線に対して実質的に平行なシリコンカーバイド製の流路7が内部に形成されている円筒形で断面が例え

ば正方形の第一モノリス2を有する充填物と、例えばムライトから成り千鳥形メツシュ様開口をもつ円筒形小厚の複数のディスク8a, 8b, 8c……によつて形成された混合器3とを包含する。

この混合器の下には円筒形で使用断面がモノリス2の断面と同様な第二のモノリス4が設けられているが、これはムライト反応帯域（第5図）を表し、互いに並びに反応器軸線に対して実質的に平行な複数の並接流路10を含む。各流路10の個別の横断面は正方形で例えば約1mm、各流路の長さは例えば約50cmである。

流路10は一方では反応生成物を排出ライン13に導くものであるが、他方において、小幅であることと壁効果とによつて火炎クエンチングすなわち「消炎」の作用を呈し、爆発を起こさずに反応を断続させる。

この実施例において、被酸化性原料は、管5を通して約400°Cに前もって加熱されて到来し、第一型流路7a（第2A図）複数の列11に上から下に向かつて供給される。

原料はこうして互いにも反応器1の軸線にも実質的に平行な一様な層の形に分配させる。

例えば約150°Cに予熱された酸化性ガスは、やはり互いにも反応器1の軸線にも実質的に平行な一様な層の形に分配され、流路7aの複数の列11と交互に設置された第二の型の流路7bの列12内を上から下に向かつて流れる。

流路7bの上端はセラミック材料のペーストで閉ざされる。これらの流路列12に対するガス供給は、供給ライン6を通して、混合帯域3から第一モノリス2の全長の40%ないし95%の距離にある反応器の少なくとも一母線お中間点において、例えば流路7bの軸線に実質的に垂直な方向に行われる。

流路列12（第2A図）を得るについて、モノリス2には、酸化性ガスの取込みライン（すなわち供給ライン）6（第2A図には示されていない）の軸線上で反対の二面に切込みを付けてガスを分散させる流路列12の垂直性を得るようにしている。

このようにして露出した壁にはスリットが通されて各列12の深さの全体に亘って流路7bを酸化性ガスの通過用に開放する。

酸化性ガスの通路にも被酸化性原料の通過にも

15

供されない無用の流路は、切込みのレベルにおいてセラミックペーストで閉ざされる。

第 1 のモノリス 2 が例えば反応器の外壁に隣る流路のセラミックペーストによる閉塞でできる正方形の断面を有しない場合、反対に他の実施例によつてこれが、第 2 B 図に示すように、反応器の全面を占める場合は、酸化性ガス分配用の列 1 2 のレベルだけで反応器壁に切込みを付けてこれらの列をガス取込みライン 6 に接続することが可能である。

このようにして形成されるスリットの幅は最大でも各列 1 2 の幅に等しい。各列の幅は混合器のメッシュの寸法の応じて一、二または三流路の幅に対応させることができる。

酸化性ガスおよび被酸化性原料の層は交互に形成され、混合器 3 において互いに接触する。

酸化反応はこの段階で開始されるが、これは特に流体が予熱されているためである。反応の暴走ひいては防止するために、各単位流路の断面は何の価値もないが、消炎寸法に対応する 0.0025mm ないし 100mm の値に等しい。

同様に、混合器 3 の各ディスク 8 のレベルにおける各メッシュまたはモノリス流路 9 の断面は、最大でも火炎クエンチングすなわち消炎の寸法或いは距離に等しい寸法に対応させなければならない。最後に、第一モノリスと混合器の間の距離は最大でも 10mm に等しく、この距離は同じ理由から混合器 3 と第二モノリス 4 の間にも見出される。

一方において混合帯域および分配帯域の対向面、他方において混合帯域と反応帯域との対向面は、実質的に等しくすることが得策である。

これらの面は流れ方向または流路に垂直な平面で規定される面である。

これらの面は反応器の放射平面による横断面に実質的に等しくして反応器の全面が容量いっぱい使用されるようにすることが好ましい (第 2 B 図)。

第 3 A、第 3 B、第 3 C および第 3 D 図は混合器の異なる実施例を示す。この混合器は事実上、直径がなるべく反応器のそれに等しく厚さが 1mm ないし 10mm の複数の円筒形のディスク 8 a、8 b、8 c を含む。各ディスク 8 には個々の断面が 0.0025mm ないし 100mm のメッシュ模様の流路 (モノリス) が設けられる。この断面は少なくとも消炎

16

距離に等しい寸法を一边とする平方面に相当する。

各ディスクのメッシュ模様はその平面 x および y の方向に、平方面の一边を a としてなるべく $a/2$ だけ食い違わせることである。

ディスクは積み重ねられて例えば棒 (図示されていない) で定位に保持される。1 4 はこの棒を収容する切欠きである。こうして、第 3 D 図に示すような流体層の進行が得られて、それらの層が均質に混合されるとともに酸化反応の暴走や爆発が防止される。

第 3 B 図に示すもう一つの実施例において、例えば、モノリス 2 の正方形の断面を有する場合断面正方形のディスク 8 a、8 b は、一方のディスクのメッシュまたは流路が他方のディスクの対角線沿いに配向され以下同様となるように交互に設置することができる。

ディスクの積重は、例えば、交互に 45° に形成して一ディスクのメッシュサイズ a に対し 45° に置かれた他方のディスクのメッシュサイズを $b = (a\sqrt{2})/2$ にするのが得策である。

第 3 C 図に示す流路は丸くもでき、一ディスクの流路を例えばその平面の単一の軸線に沿つてまたはその二軸線に沿つて偏位させることができる (第 3 C 図)。

第 4 図は混合手段のもう一つの実施例を示す。これには一般にガスの流れ方向に設置する複数のプレート 2 1 が含まれ、これらは鉛直且つ流路 7 a の軸線に平行に設置するのが得策である。各プレートはその寸法が例えば $200 \times 50 \times 3\text{mm}$ であり、各側面におよそ長さ 1mm 深さ 1mm の流路 2 3 が切り込まれている。

かようにして画成された隆起 2 2 は実質的に同じ寸法を有する。導溝すなわち流路 2 3 は、反応器の軸線に対して約 45° 傾斜し、その一面上の流体の流れ方向に対しては実質的に同じ角度傾斜するが、他面上では反対方向に傾斜している。これらは相隣る二プレートの接触面が互いに交差する流路を有して流体の効率的な混合を促進するように並置することができる。

第 4 図に示す例においては、流路 2 3 の交差状態をよく見せるために、二つのプレートの間が故意に離されている。

混合器の出口において、ガス混合物は上記第二

モノリス 4 で示される反応帯域における酸化反応を断続させるが、この帯域は反応暴走の危険を一切回避できるように混合器 3 から最大で 10mm だけ離されている。

これまでに述べたユニット 2, 3, 4 の集合体は例えばムライト製のスリーブ 15 内所定位置に保持され、周知の技法によつて耐火性コンクリート 18 で被覆された鋼ケーシング 16 に導入される。切込みの両側に置かれた耐火性ファイバーのシール 17 は被酸化性原料を酸化性ガスから隔離する。

モノリスと耐火性コンクリート被覆の金属ケーシングとの間にシールをクランプして用いる密封は、加熱中または冷却中の熱応力からセラミック材料の破損が促進される、セラミック管と金属管との接続が避けられて有利な技法である。

この技法はまた、いくつかのモノリスを、それらのモノリスに接合剤を用いたフランジを使いこれを締め付けて密封するセラミック対セラミック接続を用いたりしないで、一括接続することを可能にする。

技術的観点から実現の難しいごく短い消炎距離を必要とする、加圧下の化学量論的酸化反応が問題のときは、第 6 図に示すようなもう一つの実施例において、反応器 1 に、少なくとも部分的に例えば混合帯域と特に反応帯域 4 とに、セラミックの球体を詰めるか、或いは寸法を消炎距離の一関数に選んだ例えばセラミック桿体などの任意の形の詰め料を詰めてこれをグリッド 20 或いは触媒で保持することが可能である。

第 7 図に図示する分配帯域のもう一つの実施例において、その反応器は、少なくとも一流路 7 a を包含し供給手段 5 に接続された、少なくとも一つの流路列 11 と、供給手段 6 に接続され 0.01mm ないし 10mm のサイズの粒状エレメントを含み通路寸法が最大 10mm の空所を供する、前記流路 11 全周りの充填物 12 a とを包含することができる。

グリッド 20 は粒状エレメントを反応器内に保持する。流路の列 11 にはその寸法が消炎距離に匹敵しない場合に粒状エレメント 25 が詰められる。

各列 11 間に置かれた耐火性ファイバーのシール 17 は被酸化性原料を酸化性ガスから隔離するが、充填物の詰め込みや除去のために容易に除去

可能である。

これらの構成配置および材料を使用すると、酸化反応は、例えば 1300° 程度の非常に高い温度でも不時のカーボン沈着をおこさずに、また例えば 1000ms を超えない反応器内滞留時間をもつて実施することができ、反応器は反応中に釈放される熱から保護される。

次の例は例示を旨として示すものである。

例

ここに供される鉛直筒形反応器は：

長さ 170mm で円形横断面（直径 40mm）をもつシリコンカーバイド製の第一のモノリス 2 を含み、その流路の断面は 0.64mm²（隔壁の厚さは 0.1mm）である。

このモノリスの面のうちの上部を代表する一面では、一部の流路がセラミックペーストで閉塞されて各辺 26mm の正方形を作る。この正方形内では流路列四つのうち二つが交互に閉塞される。

次に、モノリス 2 は酸化性ガスの酸素が通つて来る管の軸線上で対向する二面が、混合器 3 から測つて寸法 60mm のところから 30mm に亘つて切り込まれる。切込みの深さは先に規定された正方形と整合するように中央で 7mm にする。

このように露出させた壁にはモノリスの上面で閉塞された流路列に対応する位置にスリットが形成される。ここで被酸化性原料および酸化性ガスは 10バールの圧力で流される。

切込みの基底の自由な流路またはこれらの流路を通しての酸素の反応器内進入を防止するように閉塞される：

モノリス 2 と同じ面積の混合器 3 は、上記との同じメツシュすなわち 0.64mm²で、厚さ 5mm のムライトモノリスから成り、第一のモノリスに当てがわれる。上記のように、中心が二つの流路壁の交差点に対応する二十のモノリスは、中心が流路の中心に対応する二十のモノリスと交互する。

第二のムライトモノリス 4 は、内部の各流路の断面が 0.64mm²であつて、450mm の長さで混合器 3 と同じ面積を有する。このモノリスは混合器に接している。

反応器ユニットすなわち段階 2, 3, 4 の集合体は、長さ 635mm のムライトスリーブによつてその位置を保持される。

次に、上記のような 10バールで作業する反応器

19

20

には、上ライン 5 を通して、400°C のガス混合物を含み次の組成をもつ被酸化性原料が導入される：

	モル数
メタン	25.55
水 素	42.74
二酸化炭素	8.18
一酸化炭素	6.09
水	46.76

150°C の純酸素 13.20 モルが放射方向の筒状流路 6 を通して注入される。反応器の出口温度は 940°C であり、生成物は次の組成をもつ。

	モル数
メタン	4.18
水 素	82.50
二酸化炭素	10.21
一酸化炭素	25.38
水	49.73

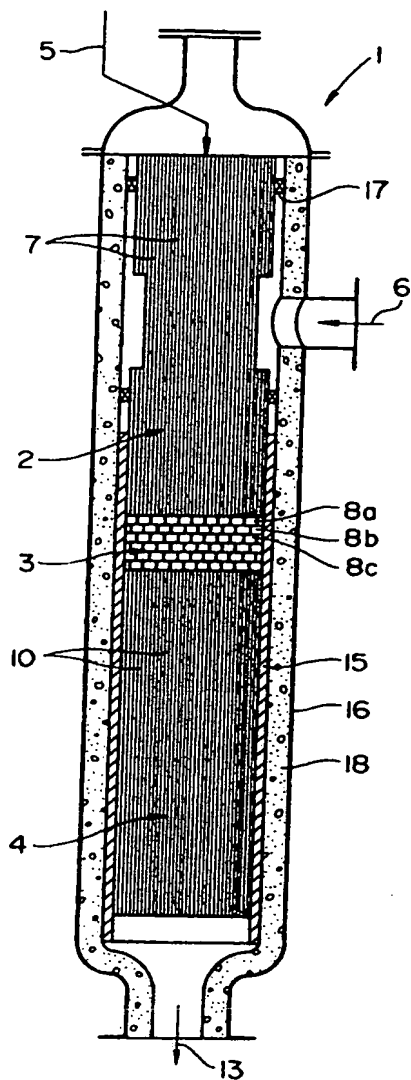
図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例を縦断面で図式的に示し、第 2 A および第 2 B 図は被酸化性原料およ

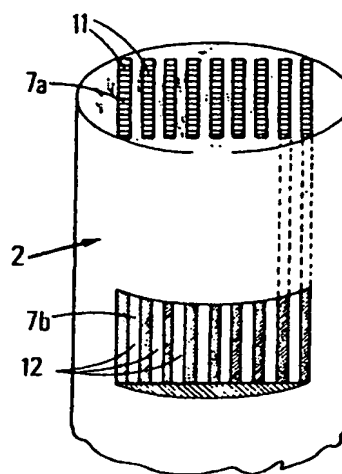
び酸化性ガス用の分配帯域の異なる実施例を示し、第 3 A、第 3 B、第 3 C および第 3 D 図は混合手段のディスクの異なる三実施例の図式的上面図、第 3 E 図は本発明の一実施例の拡大断面図であり、第 4 図はプレート of 混合手段を図示し、第 5 図は反応帯域の第二モノリスを図式的に示し、第 6 および第 7 図は本発明の他の二実施例を示す。

1……酸化反応器、2……反応器ユニット（分配帯域、第一モノリス）、3……反応器ユニット（混合帯域、混合器）、4……反応器ユニット（反応帯域、第二モノリス）、5，6……ガス供給口、7，7 a，7 b……流路、8，8 a，8 b，8 c……ディスク、9……流路（千鳥型メッシュ様開口）、10……流路、11，12……流路の列、12 a……充填物、13……排出ライン、14……切欠き、15……ムライトスリーブ、16……鋼ケーシング、17……シール、18……耐火性コンクリート、19……セラミック球体、20……グリッド、22……隆起、23……流路（導溝）、25……粒状エレメント。

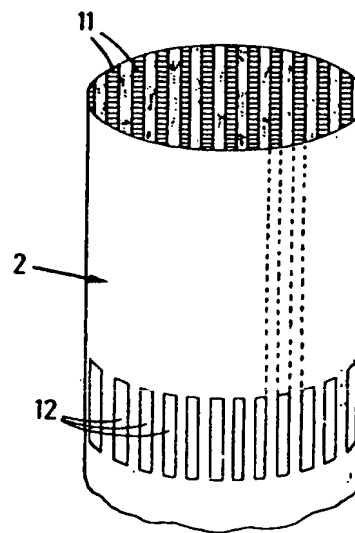
第1図



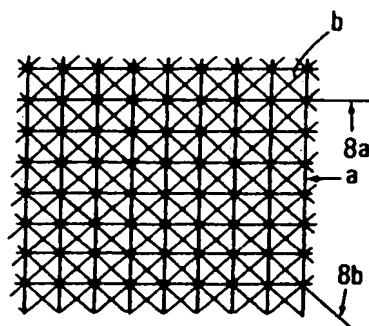
第2図 A



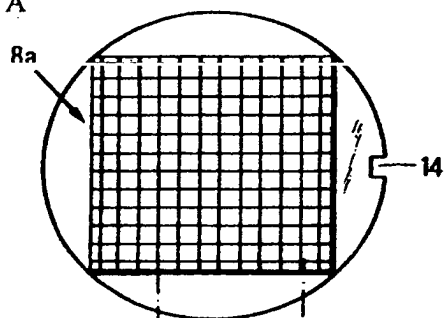
第2図 B



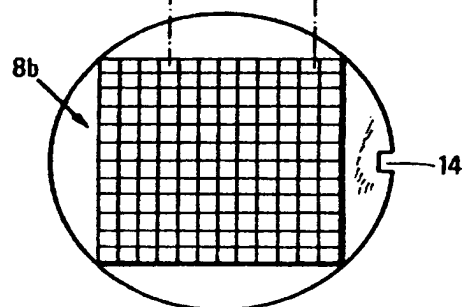
第3図 C



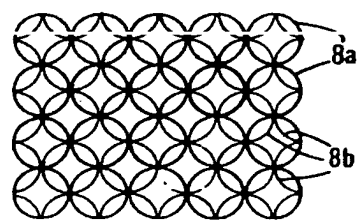
第3图 A



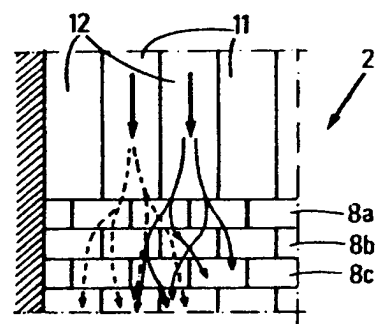
第3图 B



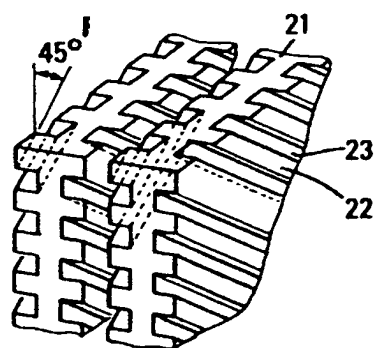
第3图 D



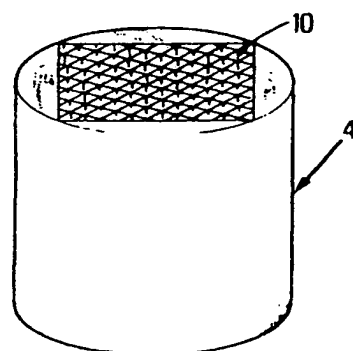
第3图 E



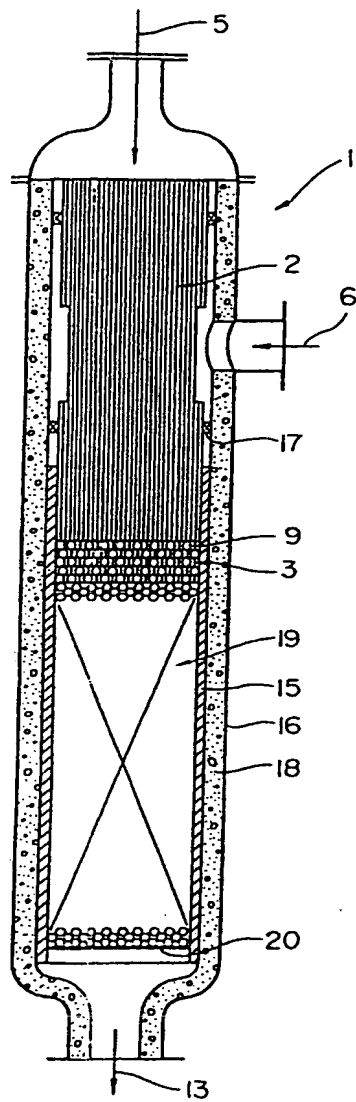
第4图



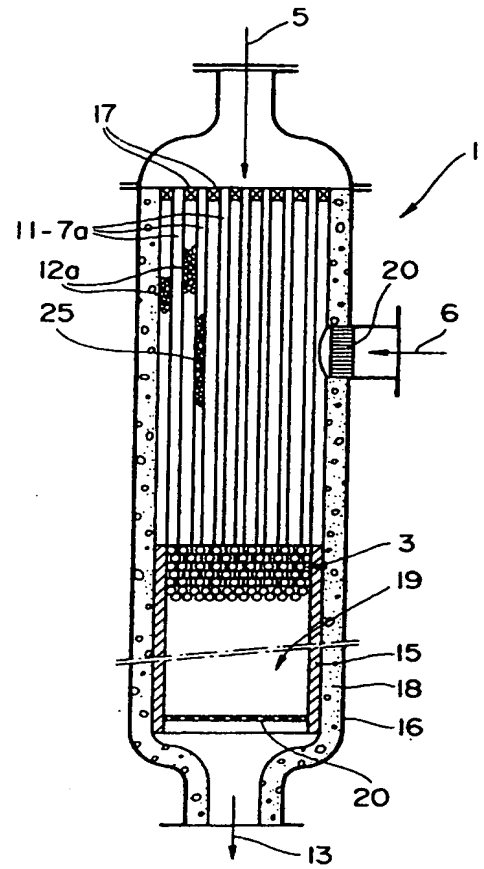
第5图



第 6 図



第 7 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)